






B13






**IMPREGNATED SALTS, A METHOD FOR PRODUCING SAID SALTS, AND THE USE OF THE SAME**

**Patent number:** WO9912432  
**Publication date:** 1999-03-18  
**Inventor:** BROECKEL ULRICH [DE]; KAESLER BRUNO [DE]; GAUS GUENTER [DE]; MEYER JOACHIM [DE]  
**Applicant:** BASF AG [DE];; BROECKEL ULRICH [DE];; KAESLER BRUNO [DE];; GAUS GUENTER [DE];; MEYER JOACHIM [DE]  
**Classification:**  
- **international:** A23K3/03; A23L3/3508; A23B4/12; A23B4/023  
- **european:** A23K3/00; A23K3/03; A23L3/358; C07C51/41; C14C1/02  
**Application number:** WO1998EP05469 19980828  
**Priority number(s):** DE19971039319 19970908

**Also published as:**

 EP1014807 (A1)  
 DE19739319 (A1)  
 EP1014807 (B1)  
 NO20001174 (L)  
 CZ292287 (B6)

**Cited documents:**

 EP0219997  
 FR2368228  
 WO9635337  
 US5547987  
 US4199606  
more >>

**Abstract of WO9912432**

The invention relates to impregnated salts, containing at least one salt of one or several organic carboxylic acids in which 0.5 to 30 wt. % of at least one organic carboxylic acid has been incorporated in relation to the carboxylic acid salt. The invention also relates to preservatives containing an impregnated salt and optionally, at least one carrier substance and/or formulation auxiliary agents. Said preservatives can be covered with a covering agent and/or a powdering agent. Finally, the invention relates to a method for producing the impregnated salts and the preservatives, and to the use of said salts and preservatives for treating foodstuffs and animal food, and for silage or for treating leather.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>A23K 3/03, A23L 3/3508, A23B 4/12, 4/023</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/12432</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 18. März 1999 (18.03.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/05469 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 28. August 1998 (28.08.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 39 319.5      8. September 1997 (08.09.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BRÖCKEL, Ulrich [DE/DE]; Marcignystrasse 11, D-67251 Freinsheim (DE). KAESLER, Bruno [DE/DE]; Magdeburger Strasse 72, D-67071 Ludwigshafen (DE). GAUS, Günter [DE/DE]; Altrheinstrasse 5b, D-68647 Biblis (DE). MEYER, Joachim [DE/DE]; Kalmitstrasse 4, D-67133 Maxdorf (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CZ, HU, NO, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> IMPREGNATED SALTS, A METHOD FOR PRODUCING SAID SALTS, AND THE USE OF THE SAME <b>(54) Bezeichnung:</b> GETRÄNKTE SALZE, EIN VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to impregnated salts, containing at least one salt of one or several organic carboxylic acids in which 0.5 to 30 wt. % of at least one organic carboxylic acid has been incorporated in relation to the carboxylic acid salt. The invention also relates to preservatives containing an impregnated salt and optionally, at least one carrier substance and/or formulation auxiliary agents. Said preservatives can be covered with a covering agent and/or a powdering agent. Finally, the invention relates to a method for producing the impregnated salts and the preservatives, and to the use of said salts and preservatives for treating foodstuffs and animal food, and for silage or for treating leather.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft getränkte Salze, enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren, in das 0.5 bis 30 Gew.-% mindestens einer organischen Carbonsäure bezogen auf das Carbonsäuresalz eingelagert wurde. Konservierungsstoffe enthaltend ein getränktes Salz und gegebenenfalls mindestens einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoffe, wobei die Konservierungsstoffe mit einem Abdeckmittel und/oder einem Puderungsmittel überzogen sein können. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze und der Konservierungsstoffe, sowie die Verwendung der Salze und Konservierungsstoffe zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln, zur Anwendung in Silagen oder zur Lederbehandlung.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Getränkte Salze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft getränkte Salze, enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren, in das 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer organischen Carbonsäure bezogen auf das Carbonsäuresalz eingelagert wurde. Konservierungsstoffe enthaltend ein getränktes Salz und gegebenenfalls mindestens einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoffe, wobei die Konservierungsstoffe mit einem Abdeckmittel und/oder einem Puderungsmittel überzogen sein können.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze und der Konservierungsstoffe, sowie die Verwendung der Salze und Konservierungsstoffe zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln, sowie zur Anwendung in Silagen.

Kurzkettige organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure finden in der Ansäuerung und Konservierung von Lebens- und Futtermitteln Anwendung. Nachteile dieser Säuren sind beispielsweise ihr flüssiger Aggregatzustand bei Raumtemperatur, der aus dem niedrigen Dampfdruck resultierende scharfe, stechende Geruch und ihre Korrosivität.

Ferner sind die flüssigen organischen Säuren in konzentrierter Form nur durch erheblichen technischen Aufwand beispielsweise in Futtermittel einzuarbeiten.

Aus der DE 28 33 727 A1 ist ein teilchenförmiges, fungizid wirkendes Material bekannt, das Propionsäure und ein Trägermaterial enthält. Mit diesem Material soll auch bei mehrtägiger Inkubationsdauer die Zahl der Schimmelkolonien bei gelagerten landwirtschaftlichen Ernteprodukten nicht ansteigen. Es hat sich aber gezeigt, daß derartiges Material selbst nicht lagerstabil ist (Säureverlust) und die Höchstmenge an Propionsäure, die aufgebracht werden kann, stark vom verwendeten Trägermaterial abhängt. Zudem treten mit diesem Material durch Verflüchtigung der Propionsäure unangenehme Gerüche auf.

Aus EP-A-0 590 856 und EP-A-0 608 975 sind Mischungen aus festen Carbonsäuresalzen und festen Carbonsäuren mit einem geringeren pKs-Wert als die Carbonsäure in den vorgelegten, verwendeten Salzen bekannt. Durch Lösen dieser Mischung in Wasser werden die Carbonsäuren aus den Salzen in einer Verdrängungsreaktion durch

die Carbonsäure mit dem niedrigeren pKs-Wert freigesetzt. Vorteilhafterweise sind die entstehenden neuen Salze mit der Carbonsäure mit dem niedrigeren pKs-Wert wasserunlöslich und fallen in der Lösung aus. Von Nachteil bei diesen Mischungen ist, daß immer 5 verschiedene Carbonsäuren mit unterschiedlichen pKs-Werten für die Herstellung der Konservierungsmittel verwendet werden müssen. Um sicherzustellen, daß aus den vorgelegten Carbonsäuresalzen die Carbonsäuren (beispielsweise aus CaPropionat) bei Lösung in Wasser vollständig freigesetzt werden, müssen die Carbonsäuren 10 mit den niedrigeren pKs-Wert (beispielsweise Maleinsäure) mindestens in äquimolaren Mengen bezogen auf die in den Säuren vorhandenen Carboxylgruppen zugesetzt werden. Dadurch ist der Wirkstoffgehalt der einzelnen Carbonsäure limitiert. Werden bei dieser Freisetzung unlösliche Carbonsäuresalze gebildet, so 15 müssen diese darüberhinaus in einer anschließenden Reaktion abgetrennt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue Mittel zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln zur Verfügung zu 20 stellen, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen und vom Anwender leicht und ohne Probleme unter die zu behandelnden Lebens- und Futtermittel gemischt werden können. Dabei stand die Herstellung in Form eines "festen Mittels" mit einem möglichst hohen Wirkstoffgehalt, das keine oder nur eine sehr geringe 25 Geruchsentwicklung zeigt, im Vordergrund. Das feste Endprodukt sollte gute Lager-, Fließ- und Verarbeitungseigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wurde durch die erfindungsgemäßen getränkten Salze, 30 enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren, das mit 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer flüssigen Carbonsäure bezogen auf das Carbonsäuresalz getränkt wurde, gelöst.

35 Die Erfindung betrifft außerdem Konservierungsstoffe, enthaltend ein getränktes Salz der oben genannten Zusammensetzung. Zusätzlich können die Konservierungsstoffe vorteilhafterweise mindestens einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoff enthalten und gegebenenfalls mit einem Abdeckmittel und/oder Puderungs- 40 mittel überzogen sein.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches mit 45 mindestens einer flüssigen Carbonsäure bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% bezogen auf das Carbonsäuresalz getränkt wurde.

Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung von Konservierungsstoffen, enthaltend ein getränktes Salz der oben genannten Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß man getränkte Salze, enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren, das mit 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer flüssigen Carbonsäure getränkt wurde, gegebenenfalls mit mindestens einem Trägerstoff und/oder mindestens einem Formulierungshilfsstoff vermischt und ohne oder unter Zugabe eines oder mehreren Bindemitteln agglomeriert und anschließend die Konservierungsstoffe vorteilhafterweise mit einem Abdeckmittel, das bei Raumtemperatur (23°C) erstarrt, versieht, wobei das Abdeckmittel in solchem Maße zugegeben wird, daß die entstehenden Konservierungsstoffe geccoatet werden und gegebenenfalls eine weitere Odorierung durch beispielsweise die Zugabe von Riechstoffen erfolgt. Die so hergestellten Konservierungsstoffe können zur Verbesserung der Rieselfähigkeit der Konservierungsstoffe zusätzlich noch vorteilhaft mit einem feindispersen Pudermittel überzogen werden.

Die erfindungsgemäßen getränkten Salze oder Konservierungsstoffe haben den Vorteil, daß eine Reduzierung des stark stechenden Säuregeruchs erreicht wird. Die getränkten Salze enthalten vorteilhafterweise einen Wirkstoffgehalt von 68 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 73 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 72 Gew.-%, als Summe bezogen auf die Gesamtcarbonsäuremenge der im Salz enthaltenen und der zugesetzten Carbonsäure. Sowohl die erfindungsgemäßen getränkten Salze als auch die Konservierungsstoffe geben den Säureanteil gut und schnell aus dem Feststoff ab und besitzen eine gute Lager-, Fließ- und Verarbeitungseigenschaft.

Unter "flüssigen organischen Säuren", die zur Tränkung der Carbonsäuresalze geeignet sind, werden Säuren oder Säuregemische verstanden, die bei den Verarbeitungstemperaturen, vorzugsweise bis zu einer Temperatur von 40°C oder darunter, flüssig sind oder flüssig werden.

Vorteilhafterweise werden organische C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Mono- und/oder Di-Carbonsäuren und die Salze dieser C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Mono- und/oder Di-Carbonsäuren zur Herstellung der getränkten Salze oder zur Herstellung der Konservierungsstoffe verwendet. Als Salze sind die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze geeignet. Bevorzugt werden Säuren wie Ameisen-, Essig- und/oder Propionsäure bzw. deren Ammonium-, Calcium-, Lithium-, Natrium-, Magnesium- und/oder Kaliumsalze verwendet. Vorteilhaft werden die Calcium-, Natrium- oder Ammoniumsalze verwendet. Prinzipiell sind aber auch andere Säuren wie beispielsweise Aminosäuren, Hydroxycarbonsäuren, Oxosäuren oder Mineralsäuren wie HCL oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und deren Salze geeignet, wobei Mineralsäuren weniger bevorzugt sind. Es können einzelne

Salze oder die Gemische unterschiedlicher Salze einer Carbonsäure oder mehrerer Carbonsäuren, die mit einer oder mehreren Säuren zur Herstellung der getränkten Salze getränkt wurden, verwendet werden. Vorteilhafterweise bestehen die getränkten Salze aus den  
5 Salzen einer Carbonsäure, die mit der gleichen Carbonsäure getränkt wurde. Bevorzugt bestehen die getränkten Salze aus dem Salz einer Carbonsäure, das mit der gleichen Carbonsäure getränkt wurde. Besonders bevorzugt sind Salze der Ameisensäure und/oder Propionsäure, die mit Ameisensäure und/oder Propionsäure in mög-  
10 lichst konzentrierter Form getränkt wurden, beispielsweise mit 99%iger Ameisensäure. Ganz besonders bevorzugt werden getränkte Salze, die aus den Salzen der Ameisensäure und Ameisensäure hergestellt wurden.

15 Die erfindungsgemäßen getränkten Salze zeigen in der Röntgenstrukturanalyse gegenüber normalen Carbonsäuresalzen eine weitere Bande.

Die getränkten Salze können zur Verbesserung der Handhabbarkeit  
20 vorteilhafterweise mit weiteren Stoffen beispielsweise mit einem Träger abgemischt werden und/oder mit einem Puderungsmittel abgedudert werden.

Unter dem Begriff "Tränken" ist zu verstehen, daß mindestens eine  
25 bei 40 °C oder unter dieser Temperatur flüssige Carbonsäure auf das vorgelegte oder die vorgelegten festen Carbonsäuresalze aufgebracht wird, so daß die flüssige Carbonsäure bzw. Carbonsäuren in die oder in den Salzkristall eindringt. Dies geschieht in der Regel unter leichter Erwärmung. Für das Tränken wird minde-  
30 stens eine organische Carbonsäure mit bis zu 30 Gew.-% (= 30 Gewichtsanteilen) bezogen auf das Carbonsäure- bzw. die Carbonsäuresalze auf das Salz oder die Salze aufgebracht, bevorzugt wird die Carbonsäure bzw. die Carbonsäuren in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, ganze beson-  
35 ders bevorzugt von 15 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Salzkomp- nente aufgebracht, so daß als Reaktionsprodukt eine Festsubstanz entsteht. Über 30 Gew.-% Säureanteil beginnen die Salzkristalle zu verkleben; zum Teil liegt neben den getränkten Salzen unter diesen Bedingungen freie Carbonsäure vor. Durch Zumischen eines  
40 Trennmittel können diese verklebten Kristalle voneinander getrennt werden und die freie Carbonsäure durch das Trennmittel aufgenommen werden. Über 35 Gew.-% Säureanteil verkleben die Reaktionsprodukte so stark, daß sich eine pastenartige Struktur infolge der freien Carbonsäure ergibt. Diese pastenartige Struk-  
45 turen können beispielsweise in einem weiteren Arbeitsschritt durch Zugabe eines Trennmittels und Bearbeitung in beispielsweise einem Mischer zu einem Granulat verarbeitet werden. Da bei der



Zugabe über 30 Gew.-% freier Säure weitere Arbeitsschritte sowie größere Mengen eines Trennmittels erforderlich sind, sind diese Ausführungsformen aus wirtschaftlichen Gründen weniger bevorzugt. Prinzipiell können jedoch zur Verbesserung der Fließfähigkeit der 5 getränkten Salze auch unterhalb von 30 Gew.-% Carbonsäure geringe Mengen eines Trennmittels zugegeben werden. Geeignete vorteilhafte Trennmittel sind beispielsweise Sipernate, Aerosile und/oder Tixosile.

- 10 Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze wird also mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches mit mindestens einer bei 40°C oder unter dieser Temperatur flüssigen Carbonsäure bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% bezogen auf das vorgelegte Carbonsäure-  
15 salz bzw. die vorgelegten Carbonsäuresalze getränkt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze kann auch mindestens eine Carbonsäure vorgelegt werden und mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischen Carbonsäuren  
20 zugegeben werden. Diese Art der Herstellung ist gegenüber der Vorlage des oder der Salze ungünstiger, so daß unter diesen Bedingungen beispielsweise bei der Herstellung in einem Mischer ein erhöhter Energieeintrag notwendig ist.

- 25 Vorteilhafterweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von getränkten Salzen bei einer Temperatur durchgeführt, die durch den Erstarrungspunkt der verwendeten Carbonsäure festgelegt wird. Das Verfahren wird in einem Temperaturbereich von 0 bis 60 °C, bevorzugt von 15 bis 50 °C, besonders bevorzugt von  
30 20 bis 40 °C durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Salz noch ein Abdeckungsmittel und/oder Puderungsmittel auf der Kristalloberfläche auf. Die Kristallgröße der getränkten Salze  
35 liegt vorzugsweise in einem Bereich unterhalb 2,5 mm, bevorzugt zwischen 10 µm und 2000 µm, ganz besonders bevorzugt zwischen 300 µm und 1500 µm.

- Unter den erfindungsgemäßen Konservierungsstoffen sind Konser-  
40 vierungsstoffe, enthaltend getränkte Salze, enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäure, die mit mindestens einer flüssigen Carbonsäure getränkt wurden, zu verstehen. Diese getränkten Salze können in den Konservierungsstoffen mit einem oder mehreren Trägerstoffen und/oder Formu-  
45 lierungshilfsstoffen vermischt sein. Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Konservierungsstoffe kann diese Mischung ohne oder unter Zugabe von Bindemittel agglomeriert

werden. Auf diese Konservierungsstoffe kann anschließen noch ein bei 20°C wasserlösliches oder wasserquellbares Abdeckmittel und/oder ein feindisperses Pudermittel aufgetragen werden, so daß die erfindungsgemäßen Konservierungsstoffe eine Hülle aus einem  
5 Abdeckmittel und/oder Pudermittel besitzen.

Als Träger können poröse, organische oder anorganische Trägermaterialien eingesetzt werden, deren Partikelgrößen zwischen 1 µm und 1.000 µm, vorzugsweise zwischen 5 µm und 100 µm liegen.

10

Für die Herstellung von derart rieselfähigen geruchsreduzierten Agglomeraten sind prinzipiell alle bekannten organischen bzw. anorganischen porös Träger geeignet, sofern sie säurebeständig sind. Beispiele sind Getreidekleien, Perlit, Tonmaterialien,

15 Silicate und Kieselsäuren, wobei den anorganischen Trägern der Vorzug zu geben ist, da deren Stoffeigenschaften besser kontrolliert werden können.

Verwendbare weitere Träger sind beispielsweise Diatomeenerde,  
20 zerstoßener Sand, Ton, Nylonpulver, unlösliche Metalloxide oder unlösliche Metallsalze, Aerosil, Korund, gemahlenes Glas, Granit, Quarz oder Flint, Aluminiumphosphat, Kaolin, Bentonit, Zeolite, Calciumsilicat, Talkum, Titanoxid, Aktivkohle oder Knochenmehl.

25 Als Träger werden bevorzugt Getreidekleien, Silikate, Perlit oder Kieselsäuren in Anteilen zwischen 10 Gew.-% und 70 Gew.-%, vorzugsweise mit 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des getränkten Salzes, verwendet.

30 Als Bindemittel im erfindungsgemäßen Verfahren kommt Wasser und/oder synthetische oder natürliche Polymere beispielsweise Albumin, Casein, Sojaprotein, Stärke, synthetische Cellulose-derivate wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl- und/oder -propylcellulose, Polyethylen-

35 glykol, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine, Carrageen, Chitosan, Dextrin, Alginate, Agar-Agar, Gummi Arabicum, Traganth, Polyvinylalkohole oder Guar Gum oder deren Mischungen in Frage.

40 Als Abdeckmittel können wasserlösliche Polymere wie synthetische oder natürliche Polymere beispielsweise Gelatine, Carrageen, Alginate oder Polyvinylpyrrolidon, organische Säuren, deren Salze oder niedrig schmelzende anorganische Salze verwendet werden.

45 Als Abdeckmittel werden bevorzugt Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone oder organische Säuren und deren Salze von C<sub>3</sub> bis C<sub>14</sub>, vorzugsweise C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub>, insbesondere Zitronensäure, Fumarsäure,

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzoesäure und deren Salze oder Aminosäuren und deren Salze, verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Konservierungsstoffe wird das Carbon-  
5 säuresalz in einem Mischer vorgelegt, mit der organischen Säure getränkt gegebenenfalls ein Träger zugemischt und anschließend mit dem Abdeckmittel in Gegenwart oder Abwesenheit eines Binde-  
mittels agglomeriert und geccoatet.

10

Die getränkten Salze und/oder Trägerstoffpartikel werden mit dem Abdeckmittel gemischt, wobei das Abdeckmittel in der Regel aus einer hochkonzentrierten Lösung oder Schmelze von wasserlöslichen oder wasserquellbaren Substanzen besteht, die bei Raumtemperatur  
15 (23 °C) erstarren. Dieses Abdeckmittel wird bevorzugt im erwärmten Zustand auf die getränkten Salz- und/oder Trägerstoffpartikel aufgebracht und mit diesen gemischt. Dabei erstarrt das Abdeckmittel auf der Oberfläche der getränkten Salze und/oder Trägerpartikel. Durch geeignete Betriebsparameter des Mixers kommt es  
20 zur Agglomeration verschiedener Partikeln zu größeren Granulaten.

Die Größe der Granulate kann durch Verfahrensparameter beispielsweise beim Mischen oder bei der Wirbelbettgranulation, wie auch durch die Bindemittelmenge und -art oder auch durch nachherige  
25 Siebung oder Mahlung eingestellt werden. Die Granulate haben bevorzugt einen mittleren Durchmesser kleiner 3 mm, insbesondere von 0,3-1,3 mm. Gegebenenfalls kann im Abdeckmittel, das zum Coaten und Agglomerieren dient, restliches Wasser vorhanden sein. Nach dem Agglomerationsvorgang oder direkt nach Herstellung der  
30 getränkten Salze kann restliches Wasser durch einen Abpudervorgang mit einem trockenen und feindispersen Puderungsmittel gebunden werden. Durch diesen Abpudervorgang läßt sich auch ein späteres Verkleben der Agglomerate oder getränkten Salze verhindern und zusätzlich z.B. das Salz der verwendeten organischen  
35 Säure (z.B. Natrium- oder Calciumformiat oder -propionat) auf das Agglomerat oder die Salze aufbringen. Ferner kann beim Abpuderungsschritt gegebenenfalls ein Riech- oder Geschmacksstoff beige-  
setzt werden, wie z.B. Vanillin, Tecuaro, Citral oder Fructin, wodurch eine zusätzliche geruchsüberdeckende und z.B.  
40 die Tierfuttermittelaufnahme attraktivierende Wirkung erzielbar wird.

Bevorzugt eingesetzte Abdeckmittel wie Bindeflüssigkeiten sind wasserlösliche oder wasserquellbare Substanzen, die bei Raum-  
temperatur erstarren. Dadurch kann auf einen nachfolgenden Trock-  
45 nungsschritt verzichtet werden, bei dem neben einem Lösungsmittel

oder dem zusätzlichen Wasser auch z.T. die organische Säure ausdampfen würde.

Besonders geeignete Abdeckmittel für den Agglomerationsprozeß und das Coaten sind solche, die eine Erweichungstemperatur von über 30°C, vorzugsweise über 60°C aufweisen, um eine Verformung der Agglomerate bei höherer Lagertemperatur zu verhindern. Bevorzugt sind solche Abdeckmittel anzuwenden, die darüberhinaus der pH-Wert absenkenden Wirkung der adsorbierten organischen Säure nicht entgegenwirken oder diese gegebenenfalls noch unterstützen oder verstärken.

Als Abdeckmittel eignen sich beispielsweise hochkonzentrierte, erhitzte Zuckerlösungen oder Alkali/Erdalkali/-Formiat/-Acetat/-Propionatlösungen. Durch den abschließenden Bepuderungsschritt kann deren Restwassergehalt aufgenommen werden. Niedrig schmelzende Polyethylenglykole wie z.B. PEG 4000, Schmelzen der Zitronensäure, der Adipinsäure, Fumarsäure oder Benzoessäure bzw. deren Salze, hochkonzentrierten Lösungen von Aminosäuren oder Mischungen dieser Säuren eignen sich bevorzugt als Bindeflüssigkeiten. Man verwendet 0,5 bis 80 % Bindeflüssigkeit, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt jedoch 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Granulats.

Geeignete Puderungsmittel sind neben den porösen Trägermaterialien selbst feindisperse, gemahlene organische Säuren oder deren Salze, z.B. Na-Formiat, sowie anorganische Salze, Sipernate, Tixosile oder Aerosile. Von den Bepuderungsmitteln werden < 10 %, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-% zugegeben.

Im allgemeinen wird mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Säuren in einem Mischer z.B. einem Eirich-Mischer vorgelegt und bei geringen Energieeinträgen mit mindestens einer organischen Säure getränkt. Man kann jedoch auch so verfahren, daß die Flüssigkeit im Mischer vorgelegt wird und die Salze der Carbonsäuren zudosiert werden. In diesem Fall muß mit höheren Energieeinträgen gearbeitet werden.

Darauf zu achten ist, eine gleichmäßige Tränkung sicherzustellen und lokale Überfeuchtungen, die zur Klumpenbildung führen, zu vermeiden. Nach erfolgter Tränkung liegt im Mischer ein rieselfähiges Carbonsäuresalz in Form von festen Kristallen vor. Die Viskosität der anschließend gegebenenfalls zudosierten Bindeflüssigkeit sollte durch eine entsprechende Temperaturwahl so eingestellt werden, daß sie unterhalb von 1.000 mPas, bevorzugt im Bereich < 100 mPas liegt, um bei der Verdüsung eine feine Tropfengrößenverteilung zu erreichen. Bedingt durch den Tempera-

turunterschied zwischen erwärmter Bindeflüssigkeit und kühleren getränktem Salz erstarren bei dieser bevorzugten Ausführungsform die Bindeflüssigkeitstropfen anfänglich schnell. Im weiteren Verlauf des Agglomerationsprozesses steigt die Temperatur der Schüttung durch den mechanischen und den thermischen Energieeintrag je nach Art der Bindeflüssigkeit um 10 bis 30°C an. Auf den bereits gebildeten Agglomeraten lagern sich weitere Bindeflüssigkeitstropfen an, die zum Teil miteinander koalysieren. Der Energieeintrag steigt während der Agglomeration an.

10

Abschließend kann mit dem Bepuderungsmittel, wie oben dargestellt, zusätzlich ein Odorierungsmittel zugegeben werden. Hierfür eignen sich prinzipiell eine Vielzahl von Riech- und Geschmacksstoffen, die je nach späterer Verwendung des Agglomerats ausgewählt werden können. Der Anteil dieser Riechstoffe kann < 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, betragen. Die so erzeugten Agglomerate sind staubarm, geruchsreduziert und ihr organischer Säureanteil ist leicht wasserlöslich.

20

Die erfindungsgemäßen getränkten Salze und/oder Konservierungsstoffe eignen sich zur Säurebehandlung oder zur Konservierung von Lebens- und Futtermitteln, zur Anwendung in Silagen oder zur Lederbehandlung. Unter Lebens- und Futtermittel sind insbesondere zu verstehen Gras, landwirtschaftliche Nutzpflanzen und/oder gemischte Tiernahrung und die zu ihrer Herstellung verwendeten Materialien wie Heu, Gerste, Weizen, Hafer, Roggen, Mais, Reis, Sojabohnen, Zuckerrohrrückstände, Zuckerrohr, Rapssamen, Erdnüsse, Sonnenblumensamen, Buchweizenspreu, Silage, Feuchtgetreide, Hülsen- oder Körnerfrüchte, aber auch Milchaustausch-, Flüssig-, Misch- und Mineralfutter, Fischsilagen oder Fisch-, Fleisch- oder Knochenmehl.

Die erfindungsgemäßen Konservierungsstoffe können noch andere Additive enthalten, wie z.B. Mineralien, Vitamine, Antibiotika oder Protein-Zusatzstoffe. Insbesondere können in den Konservierungsstoffen weitere Zusätze mit fungizider oder bakterizider Eigenschaft wie Formalin, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoessäure, Sorbinsäure oder Bisulfite enthalten sein.

40

Die erfindungsgemäßen getränkten Salze und/oder Konservierungsstoffe werden dem zu konservierenden Gut vorteilhafterweise in einer Menge von jeweils 0,1 kg bis 25 kg, bevorzugt von 0,5 kg bis 20 kg, besonders bevorzugt von 5 bis 15 kg pro Tonne Konservierungsgut zu gesetzt.

## Beispiele

(Gehalt der eingesetzten Ameisensäure = 99 %/Propionsäure = 99 %)

## 5 A. Ameisensäure

## Beispiel 1

10 In einem Haushaltsmischer (Fa. Braun) wurden 100 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure versetzt. Die Säure wurde unter leichtem Temperaturanstieg von 22°C auf 40°C aufgenommen. Das entstandene Produkt (= getränktes Salz) war rieselfähig und geruchsfrei.

## 15 Beispiel 2

20 In einem Haushaltsmischer wurden 100 g Ca-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure versetzt. Das entstandene Produkt hatte einen leicht stechenden Geruch nach Ameisensäure und zeigte ein kohäsives Verhalten, das heißt das entstandene getränkte Salz war leicht feucht und nicht gut rieselfähig.

## Beispiel 3

25 In einem Haushaltsmischer wurden 100 g K-Formiat vorgelegt und mit 10 Gew.-% Ameisensäure versetzt. Die Säure wurde unter leichtem Temperaturanstieg von 23°C auf 45°C aufgenommen. Das getränkte Salz hatte einen leicht stechenden Geruch und zeigte eine leichte Neigung zur Granulation.

30

## B. Propionsäure

## Beispiel 4

35 In einem Haushaltsmischer wurden 100 g Fumarsäure vorgelegt und mit 15 Gew.-% Propionsäure versetzt. Das Produkt war stark kohäsiv und hatte einen intensiven Geruch.

## 40 Beispiel 5

45 Analog den vorherigen Beispielen wurden in einem Haushaltsmischer 100 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Propionsäure versetzt. Das Produkt ist stark kohäsiv und hat einen intensiven Geruch.

## Beispiel 6

- 5 Zu 100 g in einem Haushaltsmischer vorgelegten Ca-Formiat wurden 15 Gew.-% Propionsäure gegeben. Die Säure wurde unter leichtem Temperaturanstieg aufgenommen. Das Produkt hatte einen intensiven Geruch und zeigte ein kohäsives Verhalten.

## Beispiel 7

- 10 In einem Haushaltsmischer wurden zu 100 g vorgelegtem Ca-Propionat 15 Gew.-% Propionsäure gegeben. Die Säure wurde wieder unter Temperaturanstieg von 23°C auf 29°C aufgenommen. Das Produkt ist rieselfähig und hat einen intensiven Geruch.

## 15 C. Herstellung der Konservierungsstoffe

## Beispiel 8

- 20 In einem Eirich-Mischer (RO2) wurden 1000 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure getränkt. Zu 1.000 g dieser Mischung werden als Bindeflüssigkeit 200 g Na-Formiat-Schmelze bei 80°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 44 g Sipernat® (= hochdisperse Kieselsäure, Fa. Degussa) abgepudert. Das entstandene Produkt ist rieselfähig und geruchsfrei.

## Beispiel 9

- 30 In einem Eirich-Mischer wurden 1000 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure getränkt. Zum Agglomerieren und Coaten werden als Bindeflüssigkeit 180 g einer konzentrierten Traubenzuckerlösung bei 80°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 45 g Sipernat® und 12 g Citral abgepudert. Der Säuregehalt liegt dann bei 59,5 %. Die entstandenen Agglomerate sind gut rieselfähig.

## 40 Beispiel 10

- 45 Analog zu Beispiel 9 wurden im Eirich-Mischer 500 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure getränkt. Anschließend wurden 500 g Perlite zugegeben. Als Bindeflüssigkeit werden 260 g Zitronensäureschmelze bei 170°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden

## 12

mit 44 g Sipernat® und 8 g Vanillin abgepulvert. Der Gesamtsäuregehalt liegt bei 29,7 %. Die entstandenen Konservierungsstoffe sind gut rieselfähig und geruchsfrei.

5 Analog zu den Beispielen 8 bis 10 ließen sich auch die in den Beispielen 1 bis 7 beschriebenen getränkten Salze in rieselfähige, geruchsreduzierte oder geruchsfreie Konservierungsstoffe überführen.

10 Die folgenden Beispiele 11 bis 14 zeigen beispielhaft Lagerstabilitätstests für ein getränktes Salz (NaFormiat mit 20 Gew.-% Ameisensäure getränkt), das mit verschiedenen Abdeckmittel und/oder Pudermittel behandelt wurde (siehe Tabelle 1). Teilmengen der getränkten Salze wurde in einem Taumelmischer gegeben und 10 min unter Zugabe der Additive  
15 (siehe Tabelle 1) weiter gemischt. Anschließend wurde ein Stahlgefäß (Durchmesser ca. 40 mm) mit den Produkten bis 15 - 20 mm unterhalb des Gefäßrandes gefüllt und in einem Trockenschrank bei 35°C unter Last (simuliert mit einem Metallstempel) gelagert, wobei die Last einer simulierten Lagerung  
20 unter üblichen Lagerungsbedingungen entspricht, und zu den angegebenen Zeiten getestet. Aufgrund des geringen Durchmessers des Testgefäßes und der Lagerung unter Druck ist es für die Ermittlung ob ein Produkt frei fließend ist oder nicht erforderlich, daß man an das Gefäß klopft. Die im  
25 Ausflußtest verwendeten Bezeichnungen, die die ermittelten Ergebnis der Versuche wiedergeben, haben die folgende Bedeutung:

1x leicht klopfen, 2x leicht klopfen und 1x klopfen = Produkt frei fließend

30 3x klopfen = Produkt zeigt Verbackungen, ist jedoch im wesentlichen frei fließend

4x klopfen, 5x klopfen und >5x klopfen = Produkt ist verbacken und im wesentlichen nicht mehr frei fließen

35

40

45



Tabelle 1: Lagerstabilität der getränkten Salze

Bei- spiel	Lagerzeit in Tagen	Additiv	Ausflußtest	Bemerkungen
11	7 d	1% FK500LS <sup>1</sup>	1x klopfen	leicht verbacken, locker
		2% FK500LS	1x klopfen	keine Verbackung
		4% FK500LS	1x leicht klopfen	keine Verbackung
		1% Sip.50S <sup>2</sup>	2x leicht klopfen	verbacken
		2% Sip.50S	1x leicht klopfen	keine Verbackung, staubt
		4% Sip.50S	1x leicht klopfen	keine Verbackung, staubt
12	14 d	1% Aero- sil200 <sup>3</sup>	3x klopfen	verbacken
		2% Aero- sil200	2x klopfen	leicht verbacken
		3% Aero- sil200	1x klopfen	keine Verbackung
		4% Aero- sil200	-	
		5% Aero- sil200	2x klopfen	keine Verbackung, staubend
		2% Aero- sil200 + 2% D17 <sup>4</sup>	2x klopfen	keine Verbackung, stark staubend
		2% D17	1x klopfen	leichte Ver- backung, staubend
		5% D17	1x klopfen	keine Verbackun- gen, staubend

## 14

	Bei- spiel	Lagerzeit in Tagen	Additiv	Ausflußtest	Bemerkungen
5	13	7 d	2% R972 <sup>5</sup> + 2% Benzoe- säure	>5x klopfen	stark verbacken
			2% R972 + 2% Na-Ben- zoesäure	>5x klopfen	stark verbacken
10			2% R972 + 2% K-Sor- bat	>5x klopfen	stark verbacken
			4% R972	4x klopfen	verbacken
			2% R972 + 1% FK500LS	1x klopfen	keine Knollen
15			2% R972 + 2% FK500LS	1x klopfen	staubt, keine Knollen
			2% R972 + 2% Zeolith <sup>6</sup>	5x klopfen	stark verbacken
20			2% R972 + 2% Sorbit	>5x klopfen	stark verbacken
	14	7	1 Gew.-% Aerosil200	3x klopfen	verbacken
			2 Gew.-% Aerosil200	2x klopfen	leicht verbacken
25			3 Gew.-% Aerosil200	1x klopfen	leicht verbacken
			4 Gew.-% Aerosil200	3x klopfen	nicht verbacken, staubend
			5 Gew.-% Aerosil200	3x klopfen	nicht verbacken, staubend
30			2 Gew.-% Maismehl	>5x klopfen	stark verbacken
			5 Gew.-% Maismehl	>5x klopfen	stark verbacken
35			2 Gew.-% D17	1x klopfen	leicht verbacken
			2 Gew.-% D17	1x klopfen	nicht verbacken, staubend
			1 Gew.-% Aerosil200 + 2% R972	1x klopfen	nicht verbacken
40			2 Gew.-% Aerosil200 + 2% R972	1x klopfen	leicht verbacken, staubend

1, 2, 3, 4, 5 verschiedene Kieselsäuren der Fa. Degussa

45 <sup>6</sup> Zeolith der Fa. Degussa

## 15

## D. Ansäuerung von Nahrungsmitteln

## Beispiel 15

5

Ein "Ferkelprestarterfutter" wurde mit je 10 kg/to bzw. 20 kg/t eines getränkten Salzes (NaFormiat/15 Gew.-% Ameisensäure) behandelt. Der pH-Wert des Futters sank von 6,4 auf 5,5 bzw. 5,1.

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Getränkte Salze enthaltend mindestens ein Salz einer oder  
5 mehrerer organischer Carbonsäuren, das mit 0,5 bis 30 Gew.-%  
mindestens einer flüssigen Carbonsäure bezogen auf das  
Carbonsäuresalz getränkt wurde.
2. Getränkte Salze nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein  
10 Salz einer C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Mono- oder Di-Carbonsäuren, die mit minde-  
stens einer C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Mono- oder Di-Carbonsäuren getränkt wurde.
3. Getränkte Salze nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend mindestens  
ein Salz einer Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe Ameisen-  
15 säure, Essigsäure oder Propionsäure, das mit mindestens einer  
Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe Ameisensäure, Essig-  
säure oder Propionsäure getränkt wurde.
4. Getränkte Salze nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Car-  
20 bonsäure in den Carbonsäuresalzen und die zur Tränkung der  
Salze verwendete Carbonsäure identisch ist.
5. Getränkte Salze nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die getränkten Salze mindestens ein Salz einer  
25 oder mehrerer organischer Carbonsäuren ausgewählt aus der  
Gruppe der Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Lithium-, Magnesium-  
oder Calciumsalze enthalten.
6. Konservierungsstoffe enthaltend ein getränktes Salz gemäß  
30 Anspruch 1.
7. Konservierungsstoffe nach Anspruch 6, enthaltend zusätzlich  
einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoffe.
- 35 8. Konservierungsstoffen nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß sie mit einem bei 20 °C wasserlöslichen oder  
wasserquellbaren Abdeckmittel überzogen sind.
9. Konservierungsstoffe nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch  
40 gekennzeichnet, daß als Abdeckmittel wasserlösliche Polymere,  
organische Säuren, deren Salze oder niedrig schmelzende  
anorganische Salze verwendet werden.

10. Konservierungsstoffe nach den Ansprüchen 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Abdeckmittel Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone oder organische Säuren und deren Salze von C<sub>3</sub> bis C<sub>14</sub>, vorzugsweise C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub>, insbesondere Zitronensäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzoesäure, Sorbinsäure und deren Salze oder Aminosäuren und deren Salze, verwendet werden.
11. Konservierungsstoffe nach den Ansprüchen 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich oder anstelle des Abdeckmittel ein Puderungsmittel auf der Oberfläche aufgebracht wird.
12. Verfahren zur Herstellung von getränkten Salzen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches mit mindestens einer flüssigen Carbonsäure bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% bezogen auf das Carbonsäuresalz tränkt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Carbonsäure in einem Mischer vorgelegt wird und mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches zu dosiert wird.
14. Verfahren zur Herstellung von Konservierungsstoffen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man getränkte Salze gemäß Anspruch 1 mit einem oder mehreren Trägerstoffen und/oder Formulierungshilfsstoffen mischt und unter oder ohne Zugabe mindestens eines Bindemittels agglomeriert.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konservierungsstoffe mit einem bei 20°C wasserlöslichen oder wasserquellbaren Abdeckmittel überzieht und/oder gewünschtenfalls die Rieselfähigkeit der Konservierungsstoffe durch Abpudern mit einem feindispersen Pudermittel sichergestellt.
16. Verwendung der getränkten Salze gemäß Anspruch 1 oder der Konservierungsstoffe gemäß Anspruch 6 zur Säurebehandlung, zur Konservierung von Lebens- und Futtermitteln, zur Anwendung in Silagen oder zur Lederbehandlung.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05469

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A23K3/03 A23L3/3508 A23B4/12 A23B4/023

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A23K A23L A23B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 219 997 A (BP CHEM INT LTD) 29 April 1987 see abstract see page 2, line 20 - line 22 see claim 5 ---	1,6,16
A	FR 2 368 228 A (LONZA AG) 19 May 1978 see page 1, line 13 - page 2, line 13 see claims ---	1-16
A	WO 96 35337 A (NORSK HYDRO AS ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); PLOENES) 14 November 1996 see abstract see page 5, line 5 - page 6, line 25 --- -/--	1-7,16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 January 1999

Date of mailing of the international search report

02/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boddaert, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05469

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 547 987 A (BLAND BOBBY J ET AL) 20 August 1996 see abstract see claims ---	1-16
A	US 4 199 606 A (BLAND BOBBY J) 22 April 1980 see abstract see column 1, line 54 - column 2, line 7 ---	1-16
A	EP 0 590 856 A (BP CHEM INT LTD) 6 April 1994 cited in the application ---	
A	EP 0 608 975 A (BP CHEM INT LTD) 3 August 1994 cited in the application -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05469

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0219997	A	29-04-1987	AU 582016 B	09-03-1989
			AU 6361486 A	16-04-1987
			CA 1289408 A	24-09-1991
			GR 3000535 T	31-07-1991
			IE 58895 B	01-12-1993
			JP 1966134 C	25-08-1995
			JP 6097950 B	07-12-1994
			JP 62126938 A	09-06-1987
			US 4824686 A	25-04-1989
FR 2368228	A	19-05-1978	CH 613607 A	15-10-1979
			AT 351347 B	25-07-1979
			DE 2624889 A	03-03-1977
			AT 423676 A	15-12-1978
WO 9635337	A	14-11-1996	NO 951883 A	13-11-1996
			AU 5781696 A	29-11-1996
			BG 102089 A	31-07-1998
			CA 2220672 A	14-11-1996
			CZ 9703506 A	18-03-1998
			DE 825818 T	25-06-1998
			EP 0825818 A	04-03-1998
			ES 2114515 T	01-06-1998
			LT 97176 A, B	25-03-1998
			PL 323476 A	30-03-1998
			SK 150497 A	08-04-1998
US 5547987	A	20-08-1996	NONE	
US 4199606	A	22-04-1980	AR 221220 A	15-01-1981
			AU 518230 B	17-09-1981
			AU 3852678 A	07-02-1980
			BR 7805103 A	02-05-1979
			CA 1131064 A	07-09-1982
			DE 2833727 A	05-04-1979
			FR 2403749 A	20-04-1979
			GB 2005525 A, B	25-04-1979
			JP 1118853 C	28-10-1982
			JP 54064651 A	24-05-1979
			JP 57008713 B	17-02-1982
			NL 7808377 A, B,	26-03-1979
			BE 869530 A	01-12-1978
			ZA 7805383 A	26-09-1979
EP 0590856	A	06-04-1994	CA 2107163 A	31-03-1994
			DE 69305714 D	05-12-1996
			DE 69305714 T	20-03-1997
			DK 590856 T	24-03-1997
			ES 2093934 T	01-01-1997
			JP 6192166 A	12-07-1994
			US 5380939 A	10-01-1995
EP 0608975	A	03-08-1994	DE 69401967 D	17-04-1997
			DE 69401967 T	26-06-1997
			DK 608975 T	21-04-1997
			ES 2098865 T	01-05-1997
			GR 3022802 T	30-06-1997
			JP 6234697 A	23-08-1994



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05469

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0608975 A		US 5371287 A	06-12-1994

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05469

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A23K3/03 A23L3/3508 A23B4/12 A23B4/023

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A23K A23L A23B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 219 997 A (BP CHEM INT LTD) 29. April 1987 siehe Zusammenfassung siehe Seite 2, Zeile 20 - Zeile 22 siehe Anspruch 5 ---	1,6,16
A	FR 2 368 228 A (LONZA AG) 19. Mai 1978 siehe Seite 1, Zeile 13 - Seite 2, Zeile 13 siehe Ansprüche ---	1-16
A	WO 96 35337 A (NORSK HYDRO AS ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); PLOENES) 14. November 1996 siehe Zusammenfassung siehe Seite 5, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 25 --- -/--	1-7,16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Januar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boddaert, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intr. funktionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05469

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 547 987 A (BLAND BOBBY J ET AL) 20. August 1996 siehe Zusammenfassung siehe Ansprüche -----	1-16
A	US 4 199 606 A (BLAND BOBBY J) 22. April 1980 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 1, Zeile 54 - Spalte 2, Zeile 7 -----	1-16
A	EP 0 590 856 A (BP CHEM INT LTD) 6. April 1994 in der Anmeldung erwähnt -----	
A	EP 0 608 975 A (BP CHEM INT LTD) 3. August 1994 in der Anmeldung erwähnt -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05469

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0219997 A	29-04-1987	AU 582016 B AU 6361486 A CA 1289408 A GR 3000535 T IE 58895 B JP 1966134 C JP 6097950 B JP 62126938 A US 4824686 A	09-03-1989 16-04-1987 24-09-1991 31-07-1991 01-12-1993 25-08-1995 07-12-1994 09-06-1987 25-04-1989
FR 2368228 A	19-05-1978	CH 613607 A AT 351347 B DE 2624889 A AT 423676 A	15-10-1979 25-07-1979 03-03-1977 15-12-1978
WO 9635337 A	14-11-1996	NO 951883 A AU 5781696 A BG 102089 A CA 2220672 A CZ 9703506 A DE 825818 T EP 0825818 A ES 2114515 T LT 97176 A,B PL 323476 A SK 150497 A	13-11-1996 29-11-1996 31-07-1998 14-11-1996 18-03-1998 25-06-1998 04-03-1998 01-06-1998 25-03-1998 30-03-1998 08-04-1998
US 5547987 A	20-08-1996	KEINE	
US 4199606 A	22-04-1980	AR 221220 A AU 518230 B AU 3852678 A BR 7805103 A CA 1131064 A DE 2833727 A FR 2403749 A GB 2005525 A,B JP 1118853 C JP 54064651 A JP 57008713 B NL 7808377 A,B BE 869530 A ZA 7805383 A	15-01-1981 17-09-1981 07-02-1980 02-05-1979 07-09-1982 05-04-1979 20-04-1979 25-04-1979 28-10-1982 24-05-1979 17-02-1982 26-03-1979 01-12-1978 26-09-1979
EP 0590856 A	06-04-1994	CA 2107163 A DE 69305714 D DE 69305714 T DK 590856 T ES 2093934 T JP 6192166 A US 5380939 A	31-03-1994 05-12-1996 20-03-1997 24-03-1997 01-01-1997 12-07-1994 10-01-1995
EP 0608975 A	03-08-1994	DE 69401967 D DE 69401967 T DK 608975 T ES 2098865 T GR 3022802 T JP 6234697 A	17-04-1997 26-06-1997 21-04-1997 01-05-1997 30-06-1997 23-08-1994

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungsart, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05469

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0608975 A		US 5371287 A	06-12-1994

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**